

УДК 66.095.26:678.744

**ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ**

М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

Ранее нами было показано, что скорость полимеризации акриламида (АА) в присутствии неполимеризующихся добавок бензамида (БАМ), бензанилида (БАН), фenantрена (Φ) и скорость его сополимеризации с малеиновым ангидридом в двухфазных системах кристалл — жидкость выше скорости полимеризации в расплаве в отсутствие кристаллической фазы. Было высказано предположение, что скорость процесса в этих системах определяется реакцией, протекающей на поверхности раздела фаз, где создаются благоприятные условия для роста полимерной цепи.

С целью дальнейшего исследования механизма полимеризации в двухфазных системах кристалл — жидкость нами изучена полимеризация в системе АА — БАМ с помощью поляризационного микроскопа. Для выяснения зависимости скорости полимеризации от толщины слоя жидкости на кристаллической поверхности определены удельные поверхности кристаллических АА, БАМ, Φ , БАН и смесей АА с БАН различного состава.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ и методика приготовления смесей АА с различными органическими добавками приведены в [1].

Для исследования полимеризации в поляризационном микроскопе образцы готовили кристаллизацией смесей АА с БАМ различного состава между предметным и покровным стеклами под грузом 1 кг. Толщина образцов составляла $\sim 50 \text{ мк}$. Облучение образцов проводили на ускорителе ЭГ-2,5 в специальной электрической печи, позволяющей вести наблюдение в поляризационном микроскопе при определенной температуре. Фотографирование образцов производили при увеличении 135.

Удельную поверхность АА, БАМ, БАН, Φ и смесей АА с БАН определяли по адсорбции криптона. Схема установки и методика измерения удельной поверхности приведены в работе [2].

Результаты опытов

На рис. 1, на котором представлены кристаллы АА (а) и БАМ (б) и эвтектической смеси АА с БАМ (в), видно, что эвтектические кристаллы значительно мельче кристаллов, выпадающих при кристаллизации отдельных компонентов. На рис. 2 приведена фотография расплава АА с 25 мол. % БАМ, облученного при 70° и охлажденного до комнатной температуры. Из рисунка видно, что при полимеризации в жидкости полимер образуется равномерно по всему объему реакционной смеси.

Полимеризацию в фазовой области кристаллы АА — расплав АА и БАМ проводили при 70° в смеси, содержащей 6 мол. % БАМ. Продолжительность облучения меняли от 2 до 2,5 мин., при этом поглощенная доза облучения изменялась от 8,5 до 10,6 Мрад. Фотографирование образцов проводили при комнатной температуре. При этой температуре жидкий расплав выкристаллизовывался в виде мелких эвтектических кристаллов. Полученные

результаты представлены на рис. 3, б, в. Для сравнения приведена также фотография смеси до облучения (рис. 3, а). Рассмотрение данных рис. 3 позволяет сделать вывод о том, что полимер при кристаллизации облученной смеси располагается на границе раздела кристаллов АА и эвтектических кристаллов. Это указывает на протекание процесса в условиях опыта на межфазной границе кристалл — жидкость. По мере увеличения дозы облучения толщина слоя полимера на этой границе возрастает (рис. 3, в).

В фазовой области кристаллы БАМ — расплав АА и БАМ полимеризацию проводили в смеси, содержащей 77 мол. % БАМ при 70°. Фотографировали образцы при температуре опыта. Из полученных результатов (рис. 4) видно, что полимер в этой фазовой области образуется в объеме расплава, и процесс полимеризации сопровождается выпадением кристаллов БАМ на границе раздела кристалл — жидкость.

На основании полученных нами изотерм адсорбции криптона кристаллами АА, БАМ, БАН, Ф и смесей АА с БАН различного состава были вычислены удельные поверхности этих веществ (табл. 1).

Из всех исследованных веществ наибольшей удельной поверхностью (табл. 1) обладает смесь АА и БАН эвтектического состава (14 мол. % БАН). Исходя из предположения, что общая поверхность смесей различного состава аддитивно складывается из удельных поверхностей АА (или добавки) и эвтектической смеси, были рассчитаны удельные поверхности (S) различных смесей АА и БАН.

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации АА в жидком расплаве в бинарных двухфазных системах кристалл — жидкость от толщины слоя жидкой пленки (l , Å) на поверхности кристалла: кривые — расчет; точки — эксперимент. Полимеризация в присутствии: 1 — БАН, 82°; 2 — Ф, 83°; 3 — БАМ, 72°. Мощность дозы 39 рад/сек

Из табл. 1 видно, что расчетные данные хорошо совпадают с найденными опытным путем.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные нами при исследовании топохимических особенностей реакции полимеризации АА в бинарных двухфазных системах с помощью поляризационного микроскопа, указывают на то, что в фазовой области кристаллический АА — расплав АА и добавки процесс идет на границе раздела фаз кристалл — жидкость (рис. 3).

Таблица 1

Удельные поверхности кристаллических веществ

Вещество	Количество БАН, мол. %	$S_{уд}$, m^2/g	$S_{уд}^*$, m^2/g^*	Вещество	Количество БАН, мол. %	$S_{уд}$, m^2/g	$S_{уд}^*$, m^2/g^*
БАМ	—	0,14	—	АА	0,5	0,5	0,48
Ф	—	0,15	—	АА	14	0,75	0,75
АА	—	0,3	—	АА	27	0,62	0,60
БАН	100	0,17	—	АА	67	0,37	0,30

* $S_{уд}$ — расчетная величина.

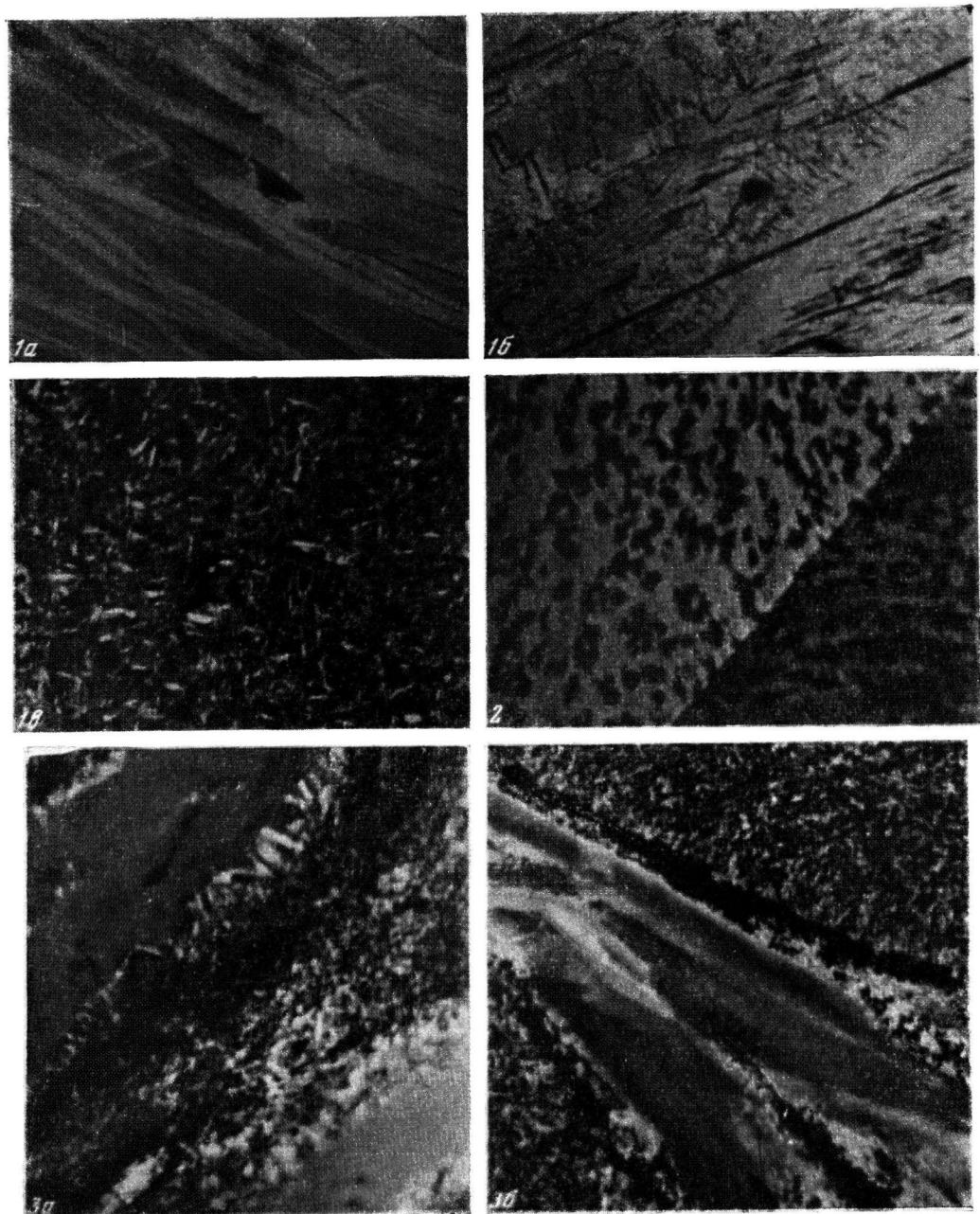


Рис. 1. Кристаллы: АА (а), БАМ (б) и АА, содержащие 25 мол.% БАМ (эвтектическая смесь) (с)

Рис. 2. Смесь АА с БАМ эвтектического состава, облученная в расплаве при 70°. Продолжительность облучения 2,5 мин.

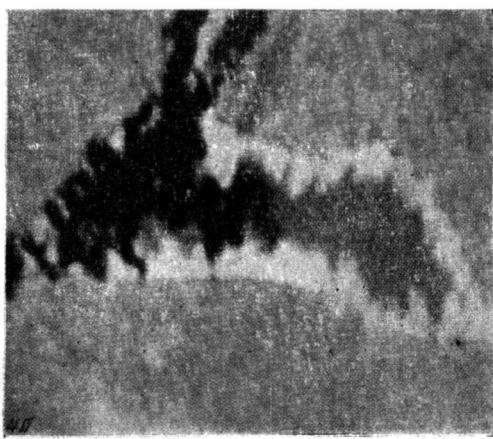
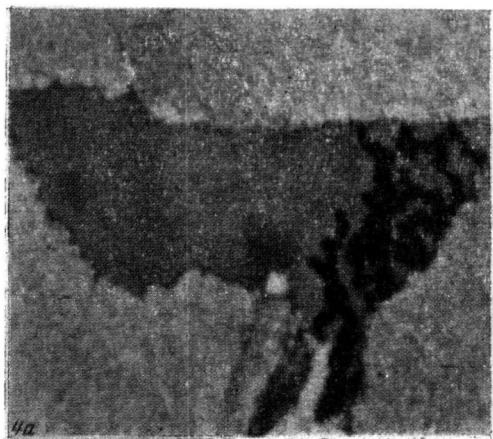
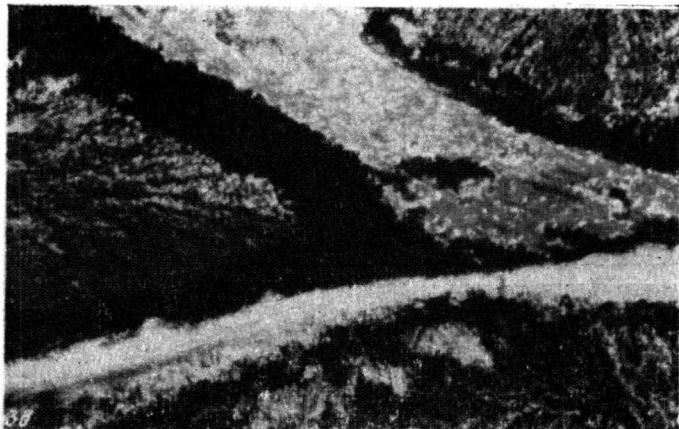


Рис. 3. Смесь, содержащая 6 мол.% БАМ и 94 мол.% АЛ. Продолжительность облучения: *а* — 0; *б* — 2; *в* — 2,5 мин.

Рис. 4. Смесь АЛ с 77 мол.% БАМ, облученная при 70°. Продолжительность облучения: *а* — 30 сек.; *б* — 1; *в* — 2,5 мин.

Данные об удельных поверхностях (табл. 1) и скоростях полимеризации в этих системах позволяют установить зависимость скорости полимеризации от толщины слоя жидкости на кристаллической поверхности.

На рис. 5 приведены зависимости скорости полимеризации АА в расплаве от толщины слоя жидкости (l) при проведении процесса в присутствии различных добавок в двухфазных системах. Величина l , равная отношению объема расплава к поверхности 1 моля кристаллической фазы, рассчитывалась на основании данных фазовых диаграмм [1] и табл. 1. Из рис. 5, а видно, что при полимеризации в фазовой области, где система состоит из кристаллического АА и расплава АА и добавки, максимальная скорость реакции наблюдается при толщине слоя жидкости до 5000 Å.

При содержании добавки \sim до 0,3 мол. % количество жидкого расплава мало и толщина жидкой пленки на поверхности кристалла составляет приблизительно 1000 Å. На основании данных фазовых диаграмм [1] и скоростей полимеризации в слое жидкости толщиной до 1000 Å и в расплаве в отсутствие кристаллической фазы мы рассчитали скорости реакции в расплаве в двухфазных системах в области кристаллический АА — расплав АА и добавки при различном содержании добавки в исходной смеси. Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, расчетные скорости полимеризации находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

Таким образом, скорость полимеризации АА в бинарных системах в фазовой области кристаллический АА — расплав АА и добавки определяется процессом, протекающим в слое жидкости (до 5000 Å) на поверхности кристалла.

При проведении реакции полимеризации в фазовой области, где твердой поверхностью являются органические добавки (БАМ, БАН, Ф), такой за-

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации АА в расплаве в фазовой области кристаллы
АА — расплав АА и добавки от состава исходной смеси

Количество добавки в исходной смеси, мол. %	Количество в исходной смеси, моли		Количество образующегося полимера (моль/сек \cdot 10 5) в				Скорость полимеризации в расплаве, $w \cdot 10^5$		
	кристаллической фазы	расплава	кристаллической фазе	общее	в адсорбционном слое *	в неадсорбированном расплаве	вычислено	найдено	
АА — БАН, 72°									
0,3	0,96	0,04	4,0	1,56	1,56	—	—	39,0	
1,2	0,84	0,16	3,5	5,0	4,6	0,4	11,0	29,0	
3,0	0,53	0,47	2,2	6,7	2,7	4,0	14,0	21,0	
6,0	0,2	0,80	0,8	8,7	0,9	7,8	31,0	14,0	
25,0	—	1,0	—	10,0	—	—	—	10,0	
АА — БАН, 82°									
0,2	0,96	0,04	4,3	5,8	5,8	—	—	146,0	
0,74	0,85	0,15	3,8	17,0	16,0	1,0	113,0	138,0	
1,90	0,63	0,37	2,8	14,2	11,2	3,0	38,0	29,0	
3,9	0,25	0,75	1,1	8,2	3,2	5,0	11,0	15,0	
14,3	—	1,0	—	8,0	—	—	—	8,0	
АА — Ф, 83°									
0,07	0,97	0,03	4,4	4,1	4,1	—	—	137,0	
0,3	0,88	0,12	4,0	16,5	16,5	—	138,0	130,0	
0,37	0,84	0,16	3,8	16,5	15,9	0,6	100,0	80,0	
0,76	0,70	0,30	3,1	14,0	13,3	0,7	47,0	52,0	
2,3	—	—	—	4,0	—	—	—	4,0	

* До 5000 Å.

вимости обнаружено не было. В этом случае полимер образуется в объеме расплава (рис. 4) и при уменьшении слоя жидкости до 5000 Å скорость реакции падает (рис. 5, б). Очевидно, установленное различие в топохимии реакции полимеризации АА в этих фазовых областях связано с разной химической природой кристаллической фазы.

Поскольку молекулы амидов способны образовывать водородные связи [3], можно предположить, что в двухфазных системах взаимодействие молекул АА, находящегося в расплаве с молекулами кристаллической поверхности, будет, в первую очередь, определяться их взаимной склонностью к образованию водородных связей. По-видимому, кристаллическая поверхность АА будет наиболее благоприятной для ориентации молекул мономера в поверхностном слое жидкости и можно думать, что эта ориентация будет подобна упаковке молекул АА в кристаллической решетке, где слоистое расположение двойных связей соседних молекул обусловливает структурную предрасположенность этого мономера к полимеризации в твердой фазе. Ориентация молекул в поверхностном слое в сочетании с большой подвижностью приводит к осуществлению быстрой полимеризации.

При исследовании с помощью поляризационного микроскопа нами было обнаружено, что в ходе полимеризации АА имеет место образование надмолекулярных структур в полимере. Интересно то обстоятельство, что в зависимости от фазовой области, в которой проводится полимеризация, надмолекулярные структуры имеют различную форму: в фазовой области кристалл — жидкость образуются фибрillлярные надмолекулярные структуры, в то время как в расплаве в отсутствие кристаллической фазы в полимере образуются глобулярные структуры.

Различие в форме надмолекулярных структур также указывает на ориентирующее влияние кристаллической поверхности на растущую полимерную цепочку.

Выводы

1. Методом поляризационной микроскопии показано, что процесс полимеризации акриламида (АА) в бинарных двухфазных системах кристаллический АА — расплав АА и органической добавки протекает на границе раздела фаз.

2. Определены удельные поверхности кристаллических АА, бензамида, фенантрена, бензанилида и смесей АА с бензанилидом различного состава. Наибольшей удельной поверхностью обладает эвтектическая смесь АА с бензанилидом.

3. На основании скоростей полимеризации АА в поверхностном слое (до 1000 Å) и в жидкости в отсутствие кристаллической фазы произведен расчет скоростей полимеризации в расплаве в бинарных двухфазных системах кристалл — жидкость. Получено удовлетворительное совпадение расчета с экспериментом.

4. Высказано предположение, что эффективность поверхности раздела при полимеризации АА в бинарных двухфазных системах кристалл — жидкость определяется химической природой кристалла. Наиболее эффективными являются кристаллы АА, на которых вследствие образования водородных связей в поверхностном слое, по-видимому, сохраняется ориентация кристаллической структуры мономера, что в сочетании с высокой подвижностью молекул приводит к осуществлению быстрой полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A10, 8, 1968.
2. Г. Н. Герасимов, Диссертация, 1968.
3. Д. Пиментал, О. Мак-Келлан, Водородные связи, изд-во «Мир», 1964.

**TOPOCHEMICAL PACULIARITIES OF RADIATION POLYMERIZATION
OF ACRYLOAMIDE IN BINARY EUTECTIC SYSTEMS**

M. K. Yakovleva, A. P. Sheinker, A. D. Abkin

Summary

As shown by means of polarization microscopy, polymerization in binary biphasial systems crystalline acryloamide-liquid melt of acryloamide and organic additives proceeds on the boundary crystall — liquid. Specific surface of crystalline system acrylamide — benzaldehyde of different composition has been determined by means of crypton adsorption. The eutectic mixture has the highest surface. On the basis of acryloamide polymerization rates in adsorption phase and in liquid in absence of crystalline phase, the rates of polymerization in melt in the binary systems have been calculated and reasonably coincide with experiment values. It has been proposed that the most effective zone for acryloamide polymerization in binary biphasial systems crystall — liquid is crystalline monomer surface.
